

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
9. September 2005 (09.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/082822 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C07C 29/42**,  
33/042, 29/17, 29/56

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001755

(22) Internationales Anmeldedatum:  
19. Februar 2005 (19.02.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 009 311.3  
26. Februar 2004 (26.02.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KLASS, Katrin**  
[DE/DE]; C 7, 13, 68159 Mannheim (DE). **HAHN, Thilo**  
[DE/DE]; Obermühlstr. 10, 55234 Freimersheim (DE).  
**HENKELMANN, Jochem** [DE/DE]; Bassermannstr.25,  
68165 Mannheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,  
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,  
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,  
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

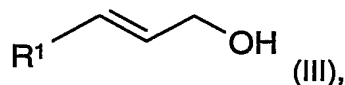
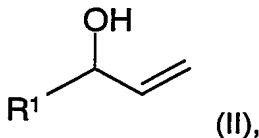
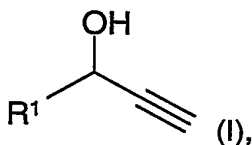
**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A PROPARGYL ALCOHOL AND AN ALLYL ALCOHOL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES PROPARGYLALKOHOLS UND EINES ALLYLALKOHOLS



from the propargyl alcohol (I) produced according to the invention.

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for  
producing a propargyl alcohol of formula (I) wherein  
R<sup>1</sup> represents a C<sub>1-30</sub> alkyl radical, a C<sub>3-8</sub> cycloalkyl  
radical, a C<sub>2-20</sub> alkoxyalkyl radical, a C<sub>6-14</sub> aryl radical,  
a C<sub>7-20</sub> alkoxyaryl radical, a C<sub>7-20</sub> aralkyl radical, a C<sub>7-20</sub>  
alkylaryl radical or H. According to said method, a  
corresponding aldehyde of formula R<sup>1</sup>-CHO is reacted  
with acetylene in the presence of ammonia and a  
catalytic quantity of between 0.6 and 10 mol % of  
an alkaline metal hydroxide, an alkaline earth metal  
hydroxide or an alkaline metal alcoholate, in relation to  
the aldehyde used. The invention also relates to a method  
for producing an allyl alcohol of formulae (II) and (III),

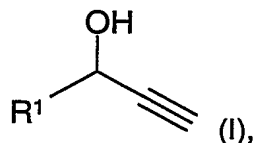
(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur Herstellung eines Propargylalkohols der Formel (I), in der R<sup>1</sup> einen C<sub>1-30</sub>-Alkyl-, C<sub>3-8</sub>-Cycloalkyl-, C<sub>2-20</sub>-Alkoxyalkyl-, C<sub>6-14</sub>-Aryl-, C<sub>7-20</sub>-Alkoxyaryl-, C<sub>7-20</sub>-Aralkyl-, C<sub>7-20</sub>-Alkylaryl-Rest oder H bedeutet, indem man einen entsprechenden Aldehyd der Formel R<sup>1</sup>-CHO mit Acetylen in Gegenwart von Ammoniak und einer katalytischen Menge eines Alkalimetallhydroxids, Erdalkalimetallhydroxids oder Alkalimetallalkoholats im Bereich von 0,6 bis 10 Mol%, bezogen auf den eingesetzten Aldehyd, umsetzt, sowie Verfahren zur Herstellung eines Allylalkohols der Formeln (II), (III), ausgehend von dem erfindungsgemäss hergestellten Propargylalkohol I.

WO 2005/082822 A1

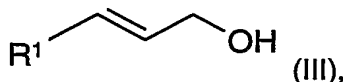
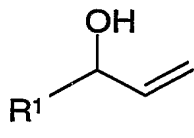
## Verfahren zur Herstellung eines Propargylalkohols und eines Allylalkohols

## Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Propargylalkohols der Formel I



- 10 in der R¹ einen C<sub>1-30</sub>-Alkyl-, C<sub>3-8</sub>-Cycloalkyl-, C<sub>2-20</sub>-Alkoxyalkyl-, C<sub>6-14</sub>-Aryl-, C<sub>7-20</sub>-Alkoxyaryl-, C<sub>7-20</sub>-Aralkyl-, C<sub>7-20</sub>-Alkylaryl-Rest oder Wasserstoff (H) bedeutet, und Verfahren zur Herstellung eines Allylalkohols der Formeln II und III



15

ausgehend von dem erfindungsgemäß hergestellten Propargylalkohol I.

- Die kontinuierliche Ethinylierung von Ketonen mit Acetylen in flüssigem Ammoniak mit katalytischen Mengen Base (meist KOH oder K-Methylat in einem polaren, protischen Solvens; 10 bis 40°C; 20 bar) ist z.B. beschrieben in DE-B-12 32 573 (SNAM S.p.A.).

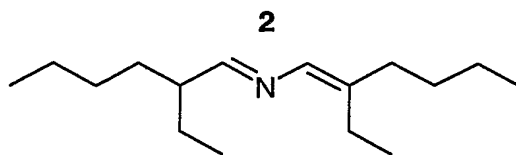
- Die Herstellung von tertiären Propargylalkoholen durch Umsetzung von Ketonen, insbesondere Methyl-alkyl-ketonen, mit Acetylen in Gegenwart von NH<sub>3</sub> und einer Base ist auch aus EP-A2-1 256 560 (BASF AG) bekannt.

- 25 Bei Teilumsätzen von nur 50 bis 95 % werden Selektivitäten > 90 % erzielt.

- Basenkatalysierte Umsetzungen von Aldehyden sind weitaus schwieriger mit hohen Selektivitäten durchzuführen, da Aldehyde im Gegensatz zu Ketonen eine wesentliche höhere Reaktivität aufweisen und zu unerwünschten Nebenprodukten, wie z.B. Aldol-kondensations-Produkten, führen.

- Insbesondere die Umsetzung von Aldehyden in Gegenwart eines basischen Katalysators, hergestellt aus Ammoniak und einer Brönstedt-Base, führt aufgrund der hohen Reaktivität der Aldehyde zu weiteren Nebenprodukten wie Iminen und alpha,beta-ungesättigten Iminen.

35 Z.B. tritt beim Einsatz von 2-Ethylhexanal als Nebenprodukt das Imin der Formel



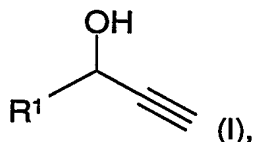
auf.

- 5 Die Ethinylierung von 2-Ethylhexanal kann bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck mit stöchiometrischen Mengen an NaOMe in THF (10 Gew.-%ige Lösung) in einem Autoklaven kontinuierlich durchgeführt werden.
- 10 WO 04/018400 (publiziert am 04.03.2004) lehrt die Herstellung acetylenisch ungesättigter Alkohole durch Umsetzung von Formaldehyd, Aldehyd oder Keton mit Acetylen in Gegenwart von Ammoniak und einem Alkalimetallhydroxid in einer Menge von weniger als 1:200, bezogen auf die eingesetzte Carbonylverbindung.

- 15 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von sekundären Propargylalkoholen aufzufinden. Das Verfahren soll bei hohen Aldehyd-Umsätzen und hohen Selektivitäten (bezogen auf den Aldehyd) den entsprechenden Propargylalkohol in hohen Ausbeuten und Raum-Zeit-Ausbeuten liefern. Durch den hohen Aldehyd-Umsatz (> 95 %, insbesondere > 98 %) wird keine Rückführung von unumgesetzten Aldehyd in die Synthese notwendig, was eine besonders wirtschaftliche Fahrweise ermöglicht.
- 20

[Raum-Zeit-Ausbeuten werden angegeben in ‚Produktmenge / (Katalysatorvolumen • Zeit)‘ (kg/(l<sub>Kat.</sub> • h)) und/oder ‚Produktmenge / (Reaktorvolumen • Zeit)‘ (kg/(l<sub>Reaktor</sub> • h)).

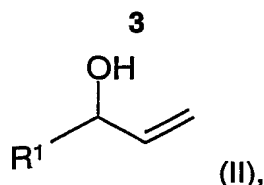
- 25 Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung eines Propargylalkohols der Formel I



- 30 in der R¹ einen C<sub>1-30</sub>-Alkyl-, C<sub>3-8</sub>-Cycloalkyl-, C<sub>2-20</sub>-Alkoxyalkyl-, C<sub>6-14</sub>-Aryl-, C<sub>7-20</sub>-Alkoxyaryl-, C<sub>7-20</sub>-Aralkyl-, C<sub>7-20</sub>-Alkylaryl-Rest oder H bedeutet gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man einen entsprechenden Aldehyd der Formel R¹-CHO mit Acetylen in Gegenwart von Ammoniak und einer katalytischen Menge eines Alkalimetallhydroxids, Erdalkalimetallhydroxids oder Alkalimetallalkoholats im Bereich von 0,6 bis 10 Mol%, bezogen auf den eingesetzten Aldehyd, umsetzt.

35

Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung eines Allylalkohols der Formel II



in der R<sup>1</sup> eine wie oben angegebene Bedeutung hat, gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man einen Propargylalkohol der Formel I mit einem Verfahren  
5 wie oben beschrieben herstellt und danach mit Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierkatalysators umsetzt.

Darüber hinaus wurde ein Verfahren zur Herstellung eines Allylalkohols der Formel III



in der R<sup>1</sup> eine wie oben angegebene Bedeutung hat, gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man einen Allylalkohol der Formel II mit einem Verfahren wie  
oben beschrieben herstellt und danach eine 1,3-Allylumlagerung durchführt.

15 Unerwartet wurde gefunden, dass sich die reaktiveren Aldehyde R<sup>1</sup>-CHO im Vergleich zu dem in EP-A2-256 560 (BASF AG) beschriebenen Verfahren mit Methylketonen bei höherem Umsatz und höherer Selektivität zu den entsprechenden Propargylalkoholen I ethinylieren lassen und somit auf aufwändige Rückführungen, bedingt durch Teilum-  
20 satz, verzichtet werden kann oder zumindest die Rückführströme deutlich verkleinert werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Propargylalkohols der Formel I lässt sich wie folgt ausführen.

25 Die Ethinylierung lässt sich diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich, z.B. in Rohrreaktoren oder auch Autoklaven durchführen.

30 Die Umsetzung wird im Allgemeinen bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 50°C, insbesondere 10 bis 40°C durchgeführt.

Im Allgemeinen erfolgt die Umsetzung bei Absolutdrücken im Bereich von 1 bis 30 bar, insbesondere 15 bis 25 bar, z.B. bei 20 bar.

35 Der Aldehyd R<sup>1</sup>-CHO und das Acetylen werden in der Regel in einem Molverhältnis im Bereich von Aldehyd : Acetylen = 1:1 bis 1:10, bevorzugt Aldehyd : Acetylen = 1:2 bis 1:4, eingesetzt.

Die katalytische Menge an Alkalimetallhydroxid, Erdalkalimetallhydroxid oder Alkalimetallalkoholat liegt bevorzugt im Bereich von 0,8 bis 10 Mol%, besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 10 Mol% und insbesondere im Bereich von 2 bis 5 Mol%, bezogen auf den eingesetzten Aldehyd.

5

Für den Katalysator kann jedes beliebige Alkalimetallhydroxid (Alkalimetall = Li, Na, K, Rb, Cs), Erdalkalimetallhydroxid (Erdalkalimetall = Be, Mg, Ca, Sr, Ba) oder Alkalimetallalkoholat (Alkalimetall = Li, Na, K, Rb, Cs) verwendet werden.

10 Natriummethanolat, Kaliummethanolat, Natriumhydroxid und insbesondere Kaliumhydroxid werden jedoch bevorzugt.

Die Verwendung von Kaliummethanolat setzt die Bildung von Nebenprodukten noch weiter herab.

15 Wird eine katalytische Menge eines Alkalimetallalkoholats eingesetzt, handelt es sich beim Alkoholat bevorzugt um ein C<sub>1-4</sub>-Alkoholat.

Das Hydroxid und das Alkoholat können als eine Lösung oder Suspension in einem Lösungsmittel wie einem Alkohol (z.B. C<sub>1-4</sub>-Alkohol, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, n-Butanol) oder einem Ether (z.B. THF, MTBE) eingesetzt werden.

20

Bevorzugt ist das Alkalimetallalkoholat in dem Alkohol, der dem Alkoholat durch Protonierung entspricht, gelöst.

25 Das Molverhältnis von Acetylen zu Ammoniak, der unter den Reaktionsbedingungen vollständig oder teilweise flüssig oder in flüssiger Phase vorliegt, beträgt im Allgemeinen im Bereich von 3:7 bis 3:16, insbesondere im Bereich von 3:7 bis 3:12.

30 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sind die Ausbeuten bezogen auf den eingesetzten Aldehyd je nach Reaktionszeit, die im Allgemeinen im Bereich von 10 Min. bis 1 h liegt, sehr hoch (85 bis 97 %), insbesondere praktisch quantitativ (> 97 bis 100 %).

Die Umwandlungsgrade sind auch bereits in ziemlich kurzen Zeitabschnitten gut, nach etwa 30 Stunden kann eine Umwandlung (ein Aldehyd-Umsatz) > 95 %, insbesondere 96 bis 99 %, erreicht werden.

35

In einer besonderen Ausführungsform wird der Reaktor über Dosierpumpen mit einer Lösung von Acetylen in Ammoniak z.B. aus einem Vorratsbehälter und einer Katalysatorlösung aus einem anderen Vorratsbehälter befüllt. Die Zudosierung des Aldehyds erfolgt aus einem dritten Vorratsbehälter in den gewünschten Mengenverhältnissen.

40

In dieser bevorzugten Fahrweise wird nicht zunächst der Aldehyd in Ammoniak gelöst und die Base (z.B. KOH, Kaliumalkoholat oder Natriumalkoholat) anschließend zugegeben.

- 5 Vielmehr hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn eine gleichzeitige Durchmischung aller Reaktionspartner erfolgt. Dies kann z.B. durch Einlösen von Acetylen in Ammoniak, z.B. durch einen statischen Mischer, und anschließendes gleichzeitiges Dosieren aller Reaktionspartner (Acetylen in Ammoniak, Lösung des Hydroxids oder Alkoholats, Aldehyd), z.B. über ein Mischkreuz, erreicht werden.

10

Gemäß dieser Verfahrensvariante werden demnach zur Umsetzung zum Propargylalkohol ein Strom enthaltend Acetylen und Ammoniak, ein Strom enthaltend den Aldehyd und ein Strom enthaltend das Alkalimetallhydroxid, Erdalkalimetallhydroxid oder Alkalimetallalkoholat gleichzeitig in den Reaktor dosiert.

15

R<sup>1</sup> kann die folgenden Reste bedeuten:

H (Wasserstoff),

- 20 C<sub>1-30</sub>-Alkyl, insbesondere C<sub>1-14</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, Cyclopentylmethyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, 3-Heptyl-, Cyclohexylmethyl, n-Octyl, iso-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Decyl, 2-n-Propyl-n-heptyl, n-Tridecyl, 2-n-Butyl-n-nonyl und 3-n-Butyl-n-nonyl,

25

C<sub>3-8</sub>-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl,

- 30 C<sub>2-20</sub>-Alkoxyalkyl, besonders bevorzugt C<sub>2-8</sub>-Alkoxyalkyl, wie Methoxymethyl, Ethoxymethyl, n-Propoxymethyl, iso-Propoxymethyl, n-Butoxymethyl, iso-Butoxymethyl, sec.-Butoxymethyl, tert.-Butoxymethyl, 1-Methoxy-ethyl und 2-Methoxyethyl, insbesondere C<sub>2-4</sub>-Alkoxyalkyl,

- 35 C<sub>6-14</sub>-Aryl, wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl und 9-Anthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl,

C<sub>7-20</sub>-Alkoxyaryl, wie o-, m- oder p-Methoxyphenyl und o-, m- oder p-Ethoxyphenyl,

- 40 C<sub>7-20</sub>-Aralkyl, bevorzugt C<sub>7-12</sub>-Phenylalkyl, wie Benzyl, p-Methoxybenzyl, 3,4-Dimethoxybenzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenylpropyl, 3-Phenyl-propyl, 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl,

und

C<sub>7-20</sub>-Alkylaryl, bevorzugt C<sub>7-12</sub>-Alkylphenyl, wie 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 2,3,4-Trimethylphenyl, 2,3,5-Trimethylphenyl, 2,3,6-Trimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-n-Propylphenyl, 3-n-Propylphenyl und 4-n-Propylphenyl.

Als Aldehyde der Formel R<sup>1</sup>-CHO werden im erfindungsgemäßen Verfahren insbesondere solche mit R<sup>1</sup> = C<sub>4-10</sub>-Alkyl oder Phenyl, wie 2-Ethylhexanal, n-Hexanal und Benzaldehyd, eingesetzt.

Bevorzugt werden auch Aldehyde eingesetzt, die am alpha-C-Atom eine C-Verzweigung aufweisen.

Die mit dem erfindungsgemäßen Ethinylierungs-Verfahren bevorzugt hergestellten Alkohole sind insbesondere 4-Ethyl-oct-1-in-3-ol, Oct-1-in-3-ol und 3-Phenyl-1-propin-3-ol.

Anwendbare Verfahren und Katalysatoren zur selektiven Hydrierung von Alkinen zu Alkenen, insbesondere Propargylalkoholen zu Allylalkoholen, sind dem Fachmann bekannt. Z.B. sei auf den in EP-A1-827 944 und EP-A2-1 256 560 (beide BASF AG) offenbarten Stand der Technik verwiesen.

Zur Selektivitätssteigerung kann dem Wasserstoff Kohlenmonoxid (CO) zugesetzt werden.

Die eingesetzten Hydrierkatalysatoren enthalten ein katalytisch aktives Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt Pd, und optional weitere Elemente, wie Elemente der III., IV., V., VI. Hauptgruppe und/oder der I., II., III., VI., VII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente zur Dotierung.

Bei den Katalysatoren handelt es sich bevorzugt um Dünnschichtkatalysatoren, die z.B. durch Bedampfen oder Besputtern (siehe z.B. EP-A-564 830 und EP-A-412 415) oder vorzugsweise durch Tränkung (siehe z.B. EP-A-827 944 und EP-A1-965 384) hergestellt werden. Die Katalysatoren können aber auch in Form von anderen Formkörpern, wie z.B. Strängen oder Tabletten, eingesetzt werden.

Als Aktivkomponenten und Trägermaterial sind die in EP-A-827 944 genannten gut geeignet. Die äußere Form der Katalysatoren ist ebenfalls in EP-A-827 944 und den darin zitierten Referenzen beschrieben.

In einer besonderen Ausgestaltung wird die selektive, bevorzugt kontinuierliche, Hydrierung der Alkine in Flüssigphase an Dünnschichtkatalysatoren mit Wasserstoff oder einem Gasgemisch, dass neben Wasserstoff noch geringe Mengen CO enthalten kann, durchgeführt. Die Hydrierung wird in Anlehnung an EP-A2-1 256 560 bevorzugt in einem System aus zwei Reaktoren (Haupt- und Nachreaktor) ggf. mit Rückführungen bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur durchgeführt.

Die Dünnschichtkatalysatoren beinhalten bevorzugt Palladium als Aktivmetall und ggf. einen oder mehrere Promotoren, wobei Ag und Bi bevorzugt sind. Die Herstellung der Dünnschichtkatalysatoren erfolgt bevorzugt durch Tränkung eines Metallgewebes oder -gestrickes mit einer Lösung, die Aktivmetall und ggf. Promotoren enthält. Die Dünnschichtkatalysatoren werden bevorzugt in Form von Monolithen eingesetzt, die z.B. gemäß EP-A-827 944 vor oder nach der Tränkung aus dem Trägermaterial hergestellt werden können.

Auch anwendbare Verfahren und Katalysatoren zur selektiven 1,3-Allylumlagerung von sekundären Allylalkoholen zu primären Allylalkoholen, sind dem Fachmann bekannt. Z.B. sei auf den in WO-A1-02/24617 (BASF AG) und den dort zitierten Quellen offenbarten Stand der Technik verwiesen.

Die mit dem erfindungsgemäßen Ethinylierungs-Verfahren in Verbindung mit Partialhydrierung und gegebenenfalls 1,3-Allylumlagerung bevorzugt hergestellten Alkohole sind insbesondere 4-Ethyl-oct-1-en-3-ol, Oct-1-en-3-ol, 3-Phenylprop-1-en-3-ol und Zimtalkohol (3-Phenyl-2-propen-1-ol).

Die Reinigung der mit den erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Alkohole erfolgt bevorzugt destillativ, z.B. auch in Trennwandkolonnen.

Die Produktalkohole der erfindungsgemäßen Verfahren finden z.B. in Riechstoffen oder als Schmiermittel bei Erdölbohrungen Verwendung.

#### Beispiele

##### 1. Ethinylierung und Partialhydrierung von 2-Ethylhexanal

2-Ethylhexanal (2-EH) (Reinheit: 98,9 GC-Fl.%) wurde mit Acetylen und katalytischen Mengen Kaliummetholat in Methanol (32 Gew.-%ig) in flüssigem Ammoniak zum entsprechenden Acetylenalkohol Ethyl-octinol umgesetzt. Der aktive Katalysator ist wahrscheinlich ein durch Ammoniak stabilisierter Kalium-Acetylid-Komplex.

Es erfolgte eine gleichzeitige Durchmischung aller Reaktionspartner in einem Mischkreuz.



In einer zweiten Stufe wurde der gebildete Acetylenalkohol Ethyloctinol an einen Dünnschichtkatalysator mit Wasserstoff partiell zum entsprechenden Allylalkohol Ethyloctenol hydriert.

Die Analytik zu diesem Beispiel wurde, wenn nicht anders erwähnt, mittels Gaschromatographie durchgeführt.

Im Detail:

a) Ethinylierung in Gegenwart von  $\text{NH}_3/\text{KOME}$  (kontinuierlich betriebene Anlage):

Als Reaktor diente ein 1073 ml Edelstahlreaktor mit ‚Plug-Flow-Charakteristik‘ (Reaktionsrohr mit 6 mm Innendurchmesser). In den Reaktor wurden kontinuierlich 330 g/h 2-Ethylhexanal, 179 NI/h Acetylen (NI = Normliter = auf Normalbedingungen umgerechnetes Volumen), 688 g/h  $\text{NH}_3$  und 8,2 g/h Kaliummethyolat-Lösung in Methanol

(32 Gew.-%ig) gepumpt. Die Dosierung aller drei Ströme erfolgte mengengeregelt in den Reaktor. Acetylen wurde vor der Dosierung in den Reaktor über einen Mischer in Ammoniak eingelöst. Stöchiometrien der Zuläufe:

Dosierung:  $2\text{-EH} / \text{NH}_3 / \text{C}_2\text{H}_2 / \text{KOME} = 1 / 15,9 / 3,1 / 0,015$   
(berechnet in [mol/mol Aldehyd]),

Verweilzeit: 30,5 Min., Temperaturprofil: 38°C Reaktoreingang, 34°C Reaktorausgang. Der Reaktionsaustrag erfolgte druckgeregelt (20 bar +/- 0,05 bar). Die Entgasung erfolgte in drei Stufen:

1. Flash-Topf bei 90°C, 1013 mbar
2. Dünnschichtverdampfer bei 50°C, 1013 mbar
3. Entgaser bei 40°C, 150 mbar

Die Neutralisation und Hydrolyse erfolgte mit 307 g/h Wasser und 2,5 NI/h  $\text{CO}_2$ -Gas in einem Mischer bei 75°C. Nach Phasentrennung in einem Koaleszenzfilter (50  $\mu\text{m}$ ) bei 70°C erfolgte die Trocknung der organischen Phase in einem weiteren Dünnschichtverdampfer, der bei 85°C und 70 mbar betrieben wurde. Es wurden kontinuierlich 400 g/h organischer Austrag (> 97 GC-Fl.% Ethyloctinol, bis zu 1,3 GC-Fl.% des entsprechenden Acetylendiols) in die Hydrierstufe weitergeleitet. Die abgetrennte wässrige Phase enthielt neben Kaliumhydrogencarbonat Spuren an Ammoniumhydrogencarbonat.

## b) Partialhydrierung:

Der Versuch wurde in einer kontinuierlichen Apparatur mit zwei Rohrreaktoren durchgeführt. Der erste Reaktor wurde in Sumpffahrweise unter Rückführung mit einer Flüssigkeitsquerschnittsbelastung von  $200 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$  und einer Wasserstoffquerschnittsbelastung von  $200 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$  bei einem Gesamtdruck von 7 bar betrieben. Die Eindüsung des Kreisgases erfolgte über eine Treibstrahldüse. Dem Wasserstoff im ersten Reaktor wurde so viel CO zugegeben, dass die CO-Konzentration im Kreisgas 300 bis 500 ppm betrug. Die Temperatur im ersten Reaktor betrug  $94^\circ\text{C}$ . Die Zufuhrmenge zum ersten Reaktor an Roh-Ethylactinol betrug 300 – 400 g/h. Im ersten Reaktor wurde ein Pd-Dünnschichtkatalysator mit Ag-Dotierung eingesetzt, der einen Metallgehalt von  $280 \text{ mg Pd}/\text{m}^2$  und  $70 \text{ mg Ag}/\text{m}^2$  auf Kanthal-Gewebe (Werkstoffnummer 1.4767) hatte. Der zweite Reaktor wurde in Sumpffahrweise im geraden Durchgang bei 5,5 bar und  $76^\circ\text{C}$  betrieben. Die Zufuhrmenge an Austrag aus dem ersten Reaktor wurde über den Stand eines Gas-Flüssig-Abscheiders geregelt. Im zweiten Reaktor wurde ein Pd-Dünnschichtkatalysator mit Bi-Dotierung eingesetzt. Der Austrag des zweiten Reaktors wurde kontinuierlich zur destillativen Aufarbeitung weitergeleitet. In der kontinuierlichen Hydrierung wurde bei einem Umsatz von mindestens 99,7 % eine Selektivität von mindestens 96,4 % bezüglich 4-Ethylact-1-en-3-ol dauerhaft erreicht. Dabei wurden maximal 1,1 % des gesättigten Alkohols 4-Ethylactan-3-ol (Folgeprodukt der Hydrierung) im Austrag gefunden.

Die in diesem Beispiel beschriebenen Dünnschichtkatalysatoren wurden durch Tränkung von Metallgewebe erhalten, wie z.B. in EP-A2-1 256 560 (BASF AG) beschrieben.

## Bilanzierung der Ethinylierung von 2-Ethylhexanal:

Über die Ethinylierung wurden insgesamt drei Massenbilanzen gefahren. Folgende Tabelle fasst die Ergebnisse zusammen:

Bilanzdauer [h]	U (Ethylhexanal) [%]	S (Ethylactinol) [%]	A (Ethylactinol) [%]
48	98,4	90,9	89,5
120	99,5	91,6	91,2
120	99,4	90,9	90,4

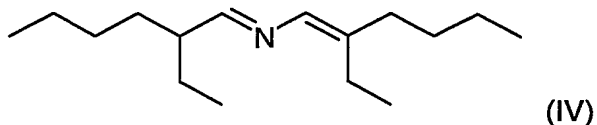
(U = Umsatz, S = Selektivität, A = Ausbeute)

Die Bilanzergebnisse zeigen, dass die Ethinylierung von 2-Ethylhexanal mit sehr guten Ausbeuten (91,2 %) und Selektivitäten (91,6 %) durchzuführen ist. Im Vergleich zu der Ethinylierung von Ketonen, wie z.B. Tetrahydrogeranylacetone (THGAC) und Hexa-

hydrofarnesylacetone (HEX), wird der Aldehyd 2-Ethylhexanal überraschenderweise mit hoher Selektivität annähernd zu 100 % umgesetzt.

Die Bildung des Imins

5



wurde nur im Spurenbereich (< 0,02 GC-Fl.%) beobachtet.

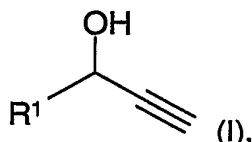
#### 10 Hochsieder-Analyse:

Die Hochsiederbestimmung durch Vakuum-Kugelrohr-Destillation des Edukts Ethylhexanal und von Austrägen aus der Ethinylierung lieferte keinen Hinweis auf vermehrte Hochsiederbildung: Edukt: 0,1 Gew.%, Austräge Ethinylierung:  $\leq 0,2$  Gew.% Rückstand). Auch in der GC- und GC-MS-Analytik konnten keine Aldol-Kondensationsprodukte identifiziert werden.

15

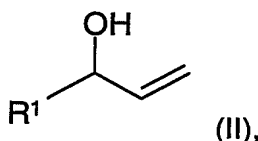
## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Propargylalkohols der Formel I



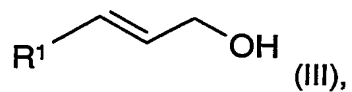
- in der  $\text{R}^1$  einen  $\text{C}_{1-30}$ -Alkyl-,  $\text{C}_{3-8}$ -Cycloalkyl-,  $\text{C}_{2-20}$ -Alkoxyalkyl-,  $\text{C}_{6-14}$ -Aryl-,  $\text{C}_{7-20}$ -Alkoxyaryl-,  $\text{C}_{7-20}$ -Aralkyl-,  $\text{C}_{7-20}$ -Alkylaryl-Rest oder H bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man einen entsprechenden Aldehyd der Formel  $\text{R}^1\text{-CHO}$  mit Acetylen in Gegenwart von Ammoniak und einer katalytischen Menge eines Alkalimetallhydroxids, Erdalkalimetallhydroxids oder Alkalimetallalkoholats im Bereich von 0,6 bis 10 Mol%, bezogen auf den eingesetzten Aldehyd, umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei Temperaturen im Bereich von 0 bis  $50^\circ\text{C}$  durchführt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei Absolutdrucken im Bereich von 1 bis 30 bar durchführt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Aldehyd und das Acetylen in einem Molverhältnis im Bereich von Aldehyd : Acetylen = 1:1 bis 1:10 eingesetzt werden.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytische Menge an Alkalimetallhydroxid, Erdalkalimetallhydroxid oder Alkalimetallalkoholat im Bereich von 1 bis 10 Mol%, bezogen auf den eingesetzten Aldehyd, liegt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass  $\text{R}^1$  einen  $\text{C}_{4-10}$ -Alkyl- oder Phenyl-Rest bedeutet.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass  $\text{R}^1$  n-Pentyl oder 3-Heptyl bedeutet.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zur Umsetzung zum Propargylalkohol ein Strom enthaltend Acetylen und Ammoniak, ein Strom enthaltend den Aldehyd und ein Strom enthaltend das Alkalimetallhydroxid, Erdalkalimetallhydroxid oder Alkalimetallalkoholat gleichzeitig in einen Reaktor dosiert werden.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Alkoholat um ein C<sub>1-4</sub>-Alkoholat handelt.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Alkalimetall um Natrium oder Kalium handelt.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Erdalkalimetall um Magnesium oder Calcium handelt.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalimetallalkoholat oder Metallhydroxid in einem Alkohol gelöst oder suspendiert ist.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalimetallalkoholat in dem Alkohol, der dem Alkoholat durch Protonierung entspricht, gelöst oder suspendiert ist.
14. Verfahren zur Herstellung eines Allylalkohols der Formel II



- in der R<sup>1</sup> eine Bedeutung gemäß der vorhergehenden Ansprüche hat, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Propargylalkohol der Formel I mit einem Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche herstellt und danach mit Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierkatalysators umsetzt.
15. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass man den Propargylalkohol mit Wasserstoff in Gegenwart von Kohlenmonoxid (CO) umsetzt.
16. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Hydrierkatalysator Pd, optional dotiert mit Elementen der III., IV., V., VI. Hauptgruppe und/oder der I., II., III., VI., VII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, enthält.
17. Verfahren nach einem der drei vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Hydrierkatalysator um einen Dünnschichtkatalysator handelt.

18. Verfahren zur Herstellung eines Allylalkohols der Formel III



5

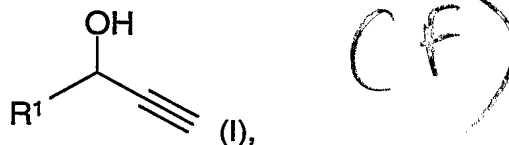
in der R<sup>1</sup> eine Bedeutung gemäß der vorhergehenden Ansprüche hat, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Allylalkohol der Formel II mit einem Verfahren gemäß einem der vier vorhergehenden Ansprüche herstellt und danach eine 1,3-Allylumlagerung durchführt.

10

## Verfahren zur Herstellung eines Propargylalkohols und eines Allylalkohols

## Zusammenfassung

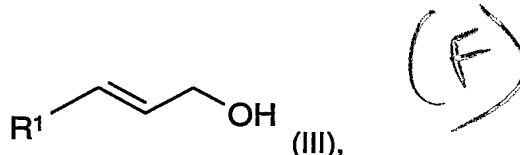
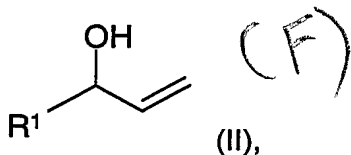
## 5 Verfahren zur Herstellung eines Propargylalkohols der Formel I



- 10 in der R¹ einen C<sub>1-30</sub>-Alkyl-, C<sub>3-8</sub>-Cycloalkyl-, C<sub>2-20</sub>-Alkoxyalkyl-, C<sub>6-14</sub>-Aryl-, C<sub>7-20</sub>-Alkoxy-aryl-, C<sub>7-20</sub>-Aralkyl-, C<sub>7-20</sub>-Alkylaryl-Rest oder H bedeutet, indem man einen entsprechenden Aldehyd der Formel R¹-CHO mit Acetylen in Gegenwart von Ammoniak und einer katalytischen Menge eines Alkalimetallhydroxids, Erdalkalimetallhydroxids oder Alkalimetallalkoholats im Bereich von 0,6 bis 10 Mol%, bezogen auf den eingesetzten Aldehyd, umsetzt, sowie

15

## Verfahren zur Herstellung eines Allylalkohols der Formeln II und III



- 20 ausgehend von dem erfindungsgemäß hergestellten Propargylalkohol I.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/001755

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C29/42 C07C33/042 C07C29/17 C07C29/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 082 260 A (TEDESCHI ROBERT J ET AL) 19 March 1963 (1963-03-19) page 1, line 57 - page 2, line 10; claims; examples 8-11	1-18
A	----- TEDESCHI R J ET AL: "Base-Catalyzed reaction of Acetylene and Vinylacetylenes with Carbonyl Compounds in Liquid Ammonia under Pressure" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, US, vol. 28, 1963, pages 1740-1743, XP002264209 ISSN: 0022-3263 page 1741, left-hand column, line 34 - right-hand column, line 6 Tabelle II, die letzten 5 Beispiele ----- -/--	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

14 July 2005

Date of mailing of the international search report

29/07/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Seufert, G



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/001755

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 256 560 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 13 November 2002 (2002-11-13) cited in the application page 9, line 5 - line 54 -----	14-17
A	WO 02/24617 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; HAESE, FRANK; EBEL, KLAUS) 28 March 2002 (2002-03-28) cited in the application page 1, paragraph 3 - page 4, line 20; claims; examples -----	18

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/001755

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3082260	A	19-03-1963	NONE	
EP 1256560	A	13-11-2002	DE 10123066 A1 CN 1385408 A EP 1256560 A2 JP 2003026620 A US 2002183565 A1	14-11-2002 18-12-2002 13-11-2002 29-01-2003 05-12-2002
WO 0224617	A	28-03-2002	DE 10046865 A1 AU 9187101 A BR 0113916 A CN 1461291 A WO 0224617 A1 EP 1322583 A1 JP 2004509157 T MX PA03001577 A US 2004097765 A1 ZA 200303030 A	28-03-2002 02-04-2002 22-07-2003 10-12-2003 28-03-2002 02-07-2003 25-03-2004 04-06-2003 20-05-2004 19-04-2004

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2005/001755

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C07C29/42 C07C33/042 C07C29/17 C07C29/56		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C07C		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, BEILSTEIN Data, WPI Data, CHEM ABS Data		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 082 260 A (TEDESCHI ROBERT J ET AL) 19. März 1963 (1963-03-19) Seite 1, Zeile 57 - Seite 2, Zeile 10; Ansprüche; Beispiele 8-11 -----	1-18
A	TEDESCHI R J ET AL: "Base-Catalyzed reaction of Acetylene and Vinylacetylenes with Carbonyl Compounds in Liquid Ammonia under Pressure" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, US, Bd. 28, 1963, Seiten 1740-1743, XP002264209 ISSN: 0022-3263 Seite 1741, linke Spalte, Zeile 34 - rechte Spalte, Zeile 6 Tabelle II, die letzten 5 Beispiele ----- -/--	1-18
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 14. Juli 2005		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 29/07/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Seufert, G

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001755

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 256 560 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 13. November 2002 (2002-11-13) in der Anmeldung erwähnt Seite 9, Zeile 5 - Zeile 54 -----	14-17
A	WO 02/24617 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; HAESE, FRANK; EBEL, KLAUS) 28. März 2002 (2002-03-28) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Absatz 3 - Seite 4, Zeile 20; Ansprüche; Beispiele -----	18

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001755

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3082260	A	19-03-1963	KEINE
EP 1256560	A	13-11-2002	DE 10123066 A1 14-11-2002
			CN 1385408 A 18-12-2002
			EP 1256560 A2 13-11-2002
			JP 2003026620 A 29-01-2003
			US 2002183565 A1 05-12-2002
WO 0224617	A	28-03-2002	DE 10046865 A1 28-03-2002
			AU 9187101 A 02-04-2002
			BR 0113916 A 22-07-2003
			CN 1461291 A 10-12-2003
			WO 0224617 A1 28-03-2002
			EP 1322583 A1 02-07-2003
			JP 2004509157 T 25-03-2004
			MX PA03001577 A 04-06-2003
			US 2004097765 A1 20-05-2004
			ZA 200303030 A 19-04-2004